Über die Einwirkung

von

Pyrophosphorsäurechlorid

und

Phosphorpentoxyd

auf

Amine der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Louis Ladewig

aus

Hamburg.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Von organischen Abkömmlingen der Pyrophosphorsäure ist bisher nur der Pyrophosphorsäuretetraäthylester $P_2O_3(OC_2H_5)_4$ dargestellt. Clermont[1] erhielt ihn durch Einwirkung von Jodäthyl auf pyrophosphorsaures Silber, später wurde er von Abbot[2] durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Pyrophosphorsäurechlorid erhalten. Eigentümlicher Weise hat sich dieser Autor darauf beschränkt, nur diese Verbindung darzustellen, trotzdem das Pyrophosphorsäurechlorid, welches zuerst von Geuther und Michaelis[3] dargestellt und näher untersucht wurde, ein sehr reaktionsfähiger Körper ist und vorzüglich geeignet zu sein scheint, um organische Abkömmlinge der Pyrophosphorsäure darzustellen.

Es war bei der Einwirkung von Pyrophosphorsäurechlorid auf aromatische Verbindungen zu erwarten, dass nicht nur die vier Chloratome desselben sehr reaktionsfähig und durch andere Radikale eliminierbar sein würden, sondern es war auch eine wasserentziehende

---

[1]) Compt. rend. 33, 338.
[2]) Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft 13, 33.
[3]) Ber. der Deutschen Chem. Gesellschaft 4, 766 ff.

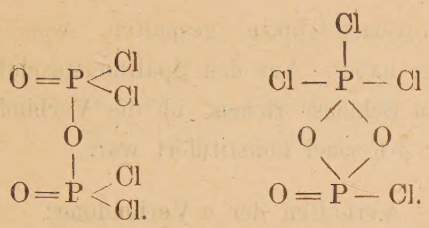
Wirkung des Pyrophosphorsäurechlorides zu erwarten, da sich diese Verbindung, wie bereits von Geuther und Michaelis[1] nachgewiesen wurde, äusserst leicht unter Aufnahme der Elemente des Wassers, wobei Orthophosphorsäure entsteht, zersetzt. Daher war es von Interesse, zugleich das Verhalten des Phosphorpentoxydes gegenüber aromatischen Verbindungen zu studieren.

Die Einwirkung dieser beiden Phosphorverbindungen auf aromatische Amine ist, wie schon oben hervorgehoben, noch nicht studiert worden, und habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis diese beiden Körper in Bezug auf ihr Verhalten zu Anilin und einigen seiner Homologen einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Das Pyrophosphorsäurechlorid lieferte sowohl Derivate, in welchen die vier Chloratome durch Aminreste ersetzt waren, wie auch solche, in denen noch Chlor vorhanden war. Auf Vorschlag des Herrn Professor Michaelis bezeichnete ich jene als Pyrophosphorsäuretetraanilide, analog den Orthophosphorsäureverbindungen und diese als Mono-, Di-, Tri - anilin - n - pyrooxychlorphosphine oder Mono-, Di-, Tri-anilidopyrophosphorsäurechloride.

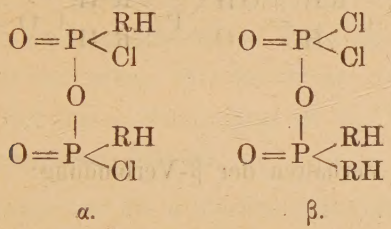
Die genaue Struktur des Pyrophosphorsäurechlorides ist bisher noch nicht aufgeklärt. Von Geuther und Michaelis[1] wurden zwei Strukturformeln für diese Verbindungen aufgestellt, eine symmetrische und eine unsymmetrische.

[1]) Loc. cit.



Diese Autoren hielten die symmetrische für die wahrscheinlichere. Ich nahm daher für meine Verbindungen die symmetrische an, obgleich man die Spaltungen auch mit Hülfe der unsymmetrischen Formel erklären kann.

Bei den Dianilidopyrophosphorsäurechloriden sind theoretisch zwei Isomere möglich.

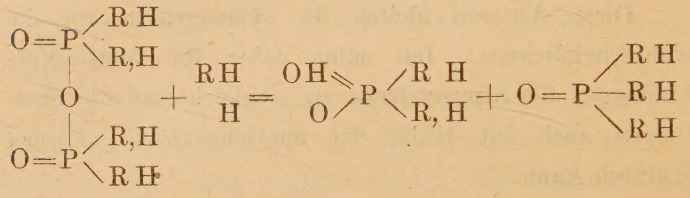


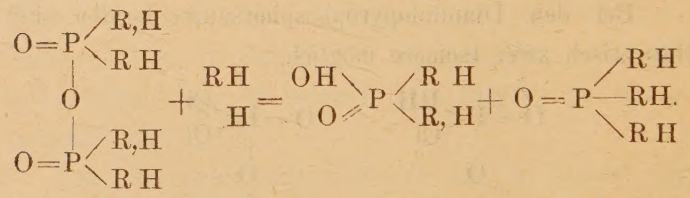
α. β.

In der α-Verbindung sind an ein Phosphoratom zwei ungleiche Radikale beziehungsweise Atome gebunden, in der β-Verbindung sind an ein Phosphoratom zwei Cloratome, an das andere zwei Aminreste gebunden. Der Nachweis, ob die α- oder β-Verbindung entstanden ist, wird folgendermassen geführt: Man ersetzt die beiden anderen Chloratome durch zwei von den vorhandenen, verschiedenen Aminresten, z. B. Toludinreste. Diese werden natürlich die Stelle der Chloratome einnehmen, und es ist das α- oder β-Pyrophosphorsäuredianilidditoluid entstanden. Durch Anilin oder Toluidin werden nun die

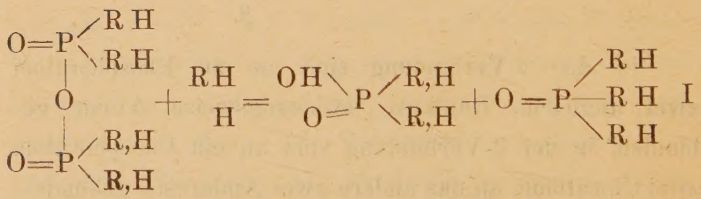
Tetrasubstitutionsprodukte gespalten, was ich schon oben gezeigt habe. Aus den Spaltungsprodukten kann man alsdann Schlüsse ziehen, ob die Verbindung nach der α- oder β-Formel konstituiert war.

Verhalten der α-Verbindung:

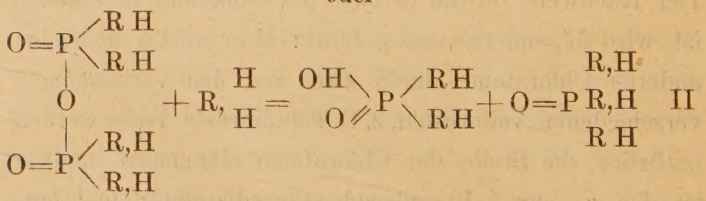


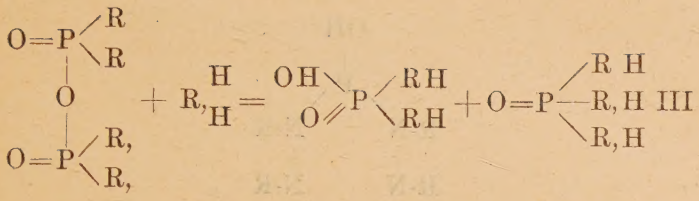


Verhalten der β-Verbindung:

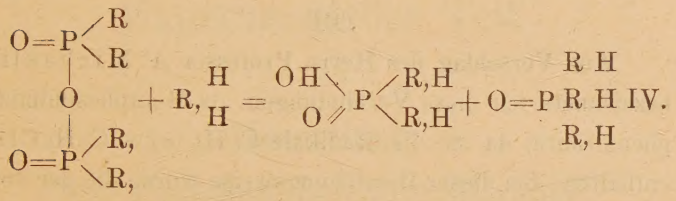


oder





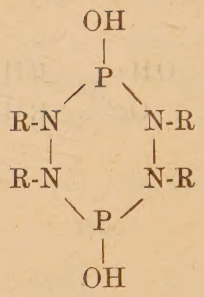
oder



Bei der β-Verbindung kann die Spaltung theoretisch immer nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen; welche eintreten wird, ist durch die Versuche festzustellen. Bei der α-Verbindung ist nur eine Art der Spaltung theoretisch denkbar.

Es wurden nur die α-Verbindungen erhalten.

Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Amine wurden Verbindungen von der allgemeinen Formel $(RN)_2 \equiv POH$ erhalten. Man kann sie als Metaphosphorsäure ansehen, in welcher die beiden Sauerstoffatome durch zwei sekundäre Aminreste ersetzt sind. Da diese Verbindungen hohe Schmelzpunkte haben und sehr schwer löslich sind, so ist es wahrscheinlich, dass sie polymere Verbindungen sind. Nimmt man an, dass sie aus zwei Molekülen bestehen, so kann man sie nach folgender Formel konstituiert denken:



Auf Vorschlag des Herrn Professor A. Michaelis bezeichnete ich diese Verbindungen als Metaphosphimidphenylsäure, da sie die Radikale C_6H_5 bezw. $C_6H_5CH_3$ enthalten. Bei dieser Bezeichnugsweise wurde die der von Stokes[1] dargestellten Tri- und Tetrametaphosphinidsäure berücksichtigt.

[1]) Chemiker-Zeitung 45, (1896).

Experimenteller Teil.

Darstellung des Pyrophosphorsäurechlorides.

Die Darstellung dieser Verbindung wurde zuerst von Geuther und Michaelis[1] beschrieben, und habe ich diese Methode benutzt. Auf 300 g Phosphortrichlorid, welches mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt wurde, liess ich 40 g gasförmige Untersalpetersäure langsam einwirken. Das Reaktionsprodukt wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und die über 120° siedenden Teile im luftverdünnten Raume destilliert. Bei einem Drucke von 24 mm siedet das Pyrophosphorsäurechlorid bei 111—120°. Die Ausbeute war 11—12 %.

Einwirkung von Pyrophosphorsäurechlorid auf Anilin.

8 Moleküle Anilin, welches gut gekühlt war, wurden tropfenweise mit einem Molekül Pyrophosphorsäure-

[1]) Loc. cit.

chlorid, das mit dem 10 fachen Volumen Äther verdünnt war, versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasser behandelt, wodurch das salzsaure Salz gelöst wurde, während die neu entstandene Verbindung ungelöst blieb. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde sie als farblose Nadeln erhalten, die bei 194,5° schmelzen. Sie sind in Äther und Chloroform schwer löslich. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

0,2064 g Substanz gaben 0,0950 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,87 % P.

0,2000 g Substanz gaben 0,0921 g H_2O, entsprechend 5,21 % H.

0,2274 g Substanz gaben 22,07 ccm N bei einer Temperatur von 12° und einem Barometerstand von 763,5 mm., entsprechend 11,56 % N.

0,1863 g Substanz gaben 0,4099 g CO_2, entsprechend 60,00 % C.

Für die Verbindung $P_2O_3(C_6H_5NH)_4$ berechnen sich:	Gefunden:
12,98 % P	12,87 % P
5,03 „ H	5,21 „ H
11,75 „ N	11,56 „ N
60,21 „ C	60,00 „ C.

Das Pyrophosphorsäuretetraanilid ist eine ziemlich beständige Verbindung, sie wird von verdünnter Natronlauge und Salzsäure erst nach mehrstündigem Kochen zerlegt.

Einwirkung von Pyrophosphorsäurechlorid auf salzsaures Anilin.

Zwei Moleküle fein zerriebenes staubtrockenes salzsaures Anilin wurden mit einem Molekül Pyrophosphorsäurechlorid etwa 6 Stunden lang auf 110 — 115° erhitzt. Es entwich reichlich Salzsäuregas; am Ende der Reaktion war der anfangs breiartige Kolbeninhalt dickflüssig geworden. Er wurde in siedendem Benzol gelöst und filtriert, wobei etwas unverändertes salzsaures Anilin zurückblieb. Beim Erkalten der Benzollösung schied sich am Boden des Becherglases eine dickflüssige Masse aus, von welcher die überstehende Flüssigkeit abgegossen wurde. Die Masse wurde mit wenig Benzol abgespült und auf Thon gestrichen, wodurch sie nach längerer Zeit fest wurde. Hierauf wurde sie aus einem siedenden Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther umkrystallisiert. So wurde ein farbloser bei 120° schmelzender Körper erhalten, der sich auf Grund der Analyse und seiner Derivate als

Monoanilin-n-pyrooxychlorphosphin
(Monoanilidopyrophosphorsäurechlorid)

$P_2O_3Cl_3(C_6H_5NH)_3$

erwies. Die Analyse dieser Verbindung lieferte nach sorgfältigem Abpressen sofort nach der Krystallisation folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,3011 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° und einem Barometerstande von 765 mm 10,5 ccm N, entsprechend 4,09% N, theoretisch berechnet 4,54% N.

Chlorbestimmungen:

I.

0,2619 g Substanz gaben 0,3605 g AgCl, entsprechend 34,05 % Cl. Die Theorie erfordert 34,53 % Cl.

II.

0,2477 g Substanz gaben 0,3437 g AgCl, entsprechend 34,32 % Cl. Die Theorie erfordert 34,53 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,2619 g Substanz gaben 0,1876 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 20,00 % P. Die Theorie erfordert 20.09 % P.

Das Monoanilin-n-pyrooxychlorphosphin bildet kleine undeutliche Krystalle, welche an der Luft nicht rauchen, jedoch bei längerer Berührung mit dieser zersetzt werden. Im Vakuum ist es nur zu einem kleinen Teil unzersetzt flüchtig, es entsteht hierbei Anilin-n-oxychlorphosphin, das alsbald zerfällt, wie bereits von G. Schulze[1] festgestellt wurde. In Äther und Chloroform ist es sehr schwer löslich, leicht in Benzol und Petroläther.

Aus der vom Mono-n-pyrooxychlorphosphin abgegossenen Benzollösung, die im Vakuumexsikkator eingeengt wurde, schieden sich nach mehrtägigem Stehen feine seidenartige und warzenförmige Krystalle ab. Nun goss ich von den Krystallen ab, und nach einigen Tagen hatten sich noch mehr Krystalle abgeschieden, die den Schmp. 188/89° zeigten. Sie stellten das

[1]) Inaug.-Diss. Rostock. 1894.

Dianilin-n-pyrooxychlorphosphin
(Dinilidopyrophosphorsäurechlorid,

$P_2O_3Cl_2(C_6H_5NH)_2$

dar, was sich aus folgender Analyse ergiebt:

Chlorbestimmung:

0,2220 g Substanz gaben 0,1741 g AgCl, entsprechend 19,40 % Cl. Theoretisch berechnet 19,45 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,2220 g Substanz gaben 0,1344 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,91 % P. Die Theorie erfordert 16,99 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,1099 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 767 mm und einer Temperatur von 16° 7,1 ccm N., entsprechend 7,51 % N. Die Theorie erfordert 7,67 % N.

Aus dem Krystallgemenge, bestehend aus seidenartigen und warzenförmigen Krystallen, wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol das

Trianilin-n-pyrooxychlorphosphin
(Monoanilidopyrophosphorsäurechlorid

$P_2O_3Cl[C_6H_5NH]_3$)

erhalten. Es stellte seidenähnliche Nadeln dar, die bei 200° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Chlorbestimmung:

0,2220 g Substanz gaben 0,0746 g AgCl, entsprechend 8,27 % Cl. Die Theorie erfordert 8,42 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,2220 g Substanz gaben 0,1160 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 14,60 % P. Die Theorie erfordert 14,71 % P.

Stickstoffbestimmung:

I.

0,1555 g Substanz gaben 12,9 ccm N bei einem Drucke von 763 mm und einer Temperatur von 10°, entsprechend 10,00% N. Die Theorie erfordert 9,96% N.

II.

0,1891 g Substanz gaben 15,4 ccm N bei einem Luftdrucke von 759 mm und einer Temperatur von 10°. Entsprechend 9,54% N. Die Theorie erfordert 9,96% N.

Kohlenstoffbestimmung:

0,3022 g Substanz gaben 0,5640 g CO_2, entsprechend 50,90% C. Die Theorie erfordert 51,25% N.

Das Di- und das Trianilin-n-pyrooxychlorphosphin zeigten in Bezug auf ihre Löslichkeit ein sehr ähnliches Verhalten: sie sind in Benzol, Petroläther, Chloroform und Äther löslich, so dass ihre Trennung sehr schwierig war.

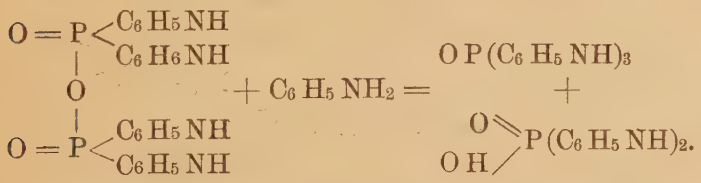
Ich habe das Chlor in allen drei Pyrooxychlorphosphinen nicht durch Hydroxylgruppen ersetzen können. Diese Verbindungen lösten sich allerdings in Natronlauge und Ammoniak auf. Versetzte ich nun eine solche alkalische Lösung mit Salzsäure, so entstand entweder keine Fällung oder nur eine Trübung, die sogleich wieder verschwand. Die Flüssigkeit zeigte alsdann nur noch die Reaktionen des Anilins und die der Phosphorsäure. Auch die Methode von Anschütz durch Kochen mit entwässerter Oxalsäure in Xylollösung, die Chlorgruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, versagte.

Durch Einwirkung von 1 Molekül salzsaurem Anilin auf 1 Molekül Pyrophosphorsäurechlorid entstehen ebenfalls alle drei Pyrooxychlorphosphine, jedoch auch noch

Anilin-n-oxychlorphosphin, dasselbe Resultat erhält man durch Einwirkung von 3 und 4 Molekülen Anilinchlorhydrat auf 1 Molekül Pyrophosphorsäurechlorid. Auf Grund verschiedener Versuche habe ich festgestellt, dass durch Einwirkung von 1 Molekül Pyrophosporsäurechlorid auf 2 Moleküle salzsaures Anilin die relativ beste Ausbeute erhalten wird. 40—45 % des angewandten Pyrophosphorsäurechlorides hatte ich in Form der drei Pyrooxychlorphosphine erhalten, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass durch das mehrmalige Umkrystallisieren immerhin nicht unbedeutende Verluste hervorgerufen werden.

Einwirkung von Anilin auf Pyrophosphorsäuretetraanilid.

Durch Erhitzen von 1 Molekül Pyrophosphorsäuretetraanilid mit einem Molekül Anilin auf 160—180 ° eine Stunde lang wurde eine Spaltung des Pyrophosphorsäuretetraanilides im Sinne folgender Gleichung beobachtet:



Somit resultierten das Orthophosphorsäureanilid und die Dianilin-n-phosphinsäure. Um beide Verbindungen zu trennen, wurde das Reaktionsprodukt mit Äther behandelt, wodurch das Orthophosphoranilid in Lösung

ging, während die Dianilin-n-phosphinsäure zurückblieb. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte alsbald die erstgenannte Verbindung aus. Die Phosphinsäure wurde in Alkali gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die Schmelzpunkte beider Verbindungen stimmen mit den von Gustav Schulze[1] angegebenen Zahlen überein; die Identität wird ferner durch die unten folgenden Analysen dargethan.

Analyse des Orthophosphorsäureanilides.
(Schmp. 208°.)

Phosphorbestimmung:

0,2280 g Substanz gaben 0,0805 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 9,86 % P. Die Theorie erfordert 9,60 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,1450 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei einer Temperatur von 13° und einem Barometerstande von 754 mm, entsprechend 13,35 % N. Die Theorie verlangt 13,00 % N.

Analyse der Dianilin-n-phosphinsäure (Schmp. 213°).

Phosphorbestimmung:

0,1736 g Substanz gaben 0,0739 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,45 % P. Die Theorie erfordert 12,50 % P.

Stickstoffbestimmung:

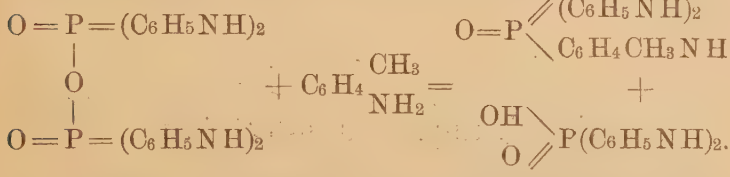
0,1321 g Substanz gaben 13 ccm N bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 757 mm, entsprechend 11,30 % N. Die Theorie erfordert 11,39 % N.

[1]) Loc. cit.

Man kann die Einwirkung auch in der Weise vornehmen, dass man das Anilin im Überschuss anwendet. Nach etwa einstündigem Kochen ist die Saltung vollzogen. Das überschüssig zugesetzte Anilin wurde durch verdünnte Salzsäure entfernt und die beiden Spaltungsprodukte in der vorhin beschriebenen Weise getrennt.

Einwirkung von o-Toluidin auf Pyrophosphorsäuretetraanilid.

Während Anilin ziemlich schnell einwirkte, so musste die Einwirkung von o-Toluidin unter Druck und durch 3—4stündiges Erhitzen auf 200—210° ausgeführt werden. Die Spaltung verlief nach dem Schema:



Es waren also die Dianilin-n-phosphinsäure (Schmp. 213°) und das Orthophosphorsäuremono-o-toluiddianilid entstanden, welches bei 176° schmilzt.[1] Die Reingewinnung beider Verbindungen geschah wie bei dem vorigen Versuch.

Analyse der Dianilin-n-phosphinsäure.

Stickstoffbestimmung:

0,1293 g Substanz gaben 12,6 ccm N bei einem

[1]) Gustav Schulze loc. cit.

Barometerstande von 753 mm und einer Temperatur von 16°, entsprechend 11,25 % N. Die Theorie erfordert 11,39 % N.

Phosphorbestimmung:

0,2503 g Substanz gaben 0,1110 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,39 % P. Die Theorie erfordert 12,50 % P.

Analyse des Orthophosphorsäuremono-o-toluiddianilids.

Stickstoffbestimmung:

0,2143 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° und einem Barometerstande von 742 mm 21,3 ccm N, entsprechend 11,46 % N. Die Theorie erfordert 11,87 % N.

Phosphorbestimmung:

0,3150 g Substanz gaben 0,0980 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 8,60 % P. Die Theorie erfordert 8,76 % P.

Einwirkung von n-Toluidin auf Monoanilin-n-pyrooxychlorphosphin.

1 Molekül des Phosphins wurde mit 6 Molekülen o-Toluidin, welches in der etwa dreifachen Menge Äther gelöst war, etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Mit dem Sieden des Äthers begann sich das Monoanilin-n-pyrooxychlorphosphin zu lösen, worauf sich alsbald wieder salzsaures Salz ausschied. Die Trennung der beiden Verbindungen liess sich nicht mit Äther ausführen, da das entstandene Tetrasubstitutionsprodukt in Äther schwer löslich ist. Daher de-

stillierte ich den Äther ab und entfernte das o-Toluidinchlorhydrat mit Wasser, in welchem das Tetrasubstitutionsprodukt unlöslich ist. Durch Krystallisation ans Alkohol wurde es als kleine Nadeln erhalten, die bei 189° schmelzen. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Äther. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung:

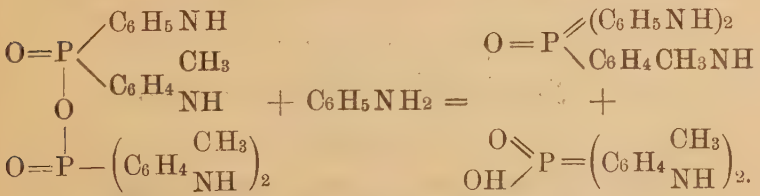
0,1402 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei einer Temperatur von 13° und einem Barometerstande von 13 mm, entsprechend 10,70 % N. Die Theorie erfordert 10,77 % N.

Phosphorbestimmung:

0,2563 g Substanz gaben 0,1092 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,90 % P. Die Theorie erfordert 11,92 % P.

Einwirkung von Anilin auf Pyrophosphorsäuretri-o-toluidanilid.

Das Tetrasubstitutionsprodukt wurde mit einem Überschuss von Anilin 3 Stunden lang auf 190—200° erhitzt. Die Spaltung vollzieht sich nach der Gleichung:



Die Isolierung der entstandenen Verbindungen wurde analog wie bei der Spaltung des Pyrophosphorsäuretetraanilides ausgeführt. Es wurden so die bereits von

Gustav Schulze[1] dargestellten Verbindungen, Orthophosphorsäuremono-o-toluiddianilid (Schmp. 175°) und Di-o-toluidin-n-phosphinsäure (Schmp. 120°) erhalten.

Analyse des Orthophosphorsäuremono-o-toluiddianilids.

Phosphorbestimmung:

0,3150 g Substanz gaben 0,0980 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 8,66 % P. Die Theorie erfordert 8,76 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,1216 g Substanz gaben 12,0 ccm N bei einer Temperatur von 14° und einem Barometerstande von 769 mm, entsprechend 11,87 % N. Die Theorie erfordert 11,87 % N.

Analyse der Di-o-toluidin-n-phosphinsäure.

Phosphorbestimmung:

0,2563 g Substanz gaben 0,1065 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,60 % P. Die Theorie erfordert 11,48 % P.

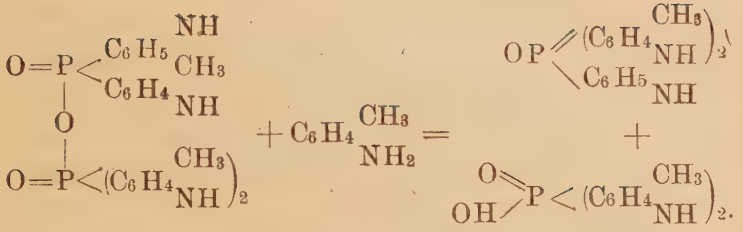
Stickstoffbestimmung:

0,1473 g Substanz gaben 13,0 ccm N bei einer Temperatur von 12° und einem Barometerstande von 762 mm, entsprechend 10,59 % N. Die Theorie erfordert 10,37 % N.

Einwirkung von o-Toluidin auf Pyrophosphorsäuremonoanilid-tri-o-toluid.

Dieser Versuch wurde analog dem vorigen ausgeführt. Der chemische Vorgang verlief nach der Gleichung:

[1]) Loc. cit.



Somit waren die Di-o-toluidin-n-phosphinsäure (Schmp. 120°) und das Orthophosphorsäuremonoaniliddi-o-toluid (Schmp. 201°) entstanden. Beide Verbindungen wurden zuerst von Gustav Schulze[1] dargestellt. Die Analyse des letztgenannten Körpers ergab folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung:

0,2454 g Substanz gaben 0,0772 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 8,78 % P. Die Theorie erfordert 8,78 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,2375 g Substanz 24,5 ccm N bei einer Temperatur von 11° und einem Barometerstande von 759 mm, entsprechend 12,21 % N. Die Theorie erfordert 11,90 % N.

Einwirkung von o-Toluidin auf Dianilin-n-pyrooxychlorphosphin.

4 Moleküle o-Toluidin, die mit dem etwa vierfachen Volumen Äther verdünnt waren, wurden mit 1 Molekül des Dianilin-n-pyrooxychlorphosphins auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt etwa 20 Minuten. Nachdem der Äther abdestilliert war, wurde das salz-

[1]) Loc. cit.

saure Salz mit Wasser entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das Pyrophosphorsäuredianilid-di-o-toluid stellt kleine weisse Nadeln dar, die bei 185° schmelzen und leicht löslich sind in Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Äther und unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung:

0,2497 g Substanz gaben 0,1998 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,30 % P. Die Theorie erfordert 12,25 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,2663 g Substanz gaben 25,5 ccm N bei einer Temperatur von 14° und einem Barometerstande von 769 mm, entsprechend 11,27 % N. Die Theorie erfordert 11,07 % N.

Einwirkung von o-Toluidin auf Pyrophosphorsäuredianilid-o-toluid.

Das Tetrasubstitutionsprodukt wurde mit einem Überschuss der freien Base 3—4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200—210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde ebenso wie bei den analogen Versuchen behandelt und lieferte zwei Verbindungen: Orthophosphorsäureaniliddi-o-toluid (Schmp. 201°) und die Anilin-o-Toluidin-n-phosphinsäure (Schmp. 167°). Diese ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung:

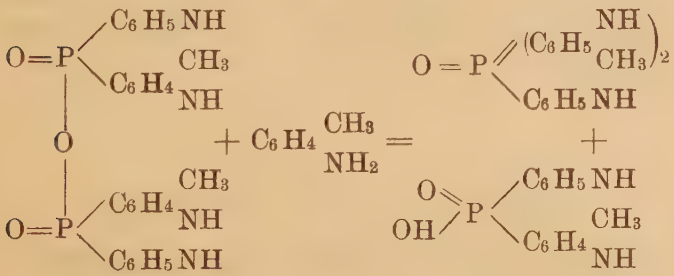
0,2605 g Substanz gaben 0,111 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,90 % P. Die Theorie erfordert 11,83 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,2001 g Substanz gaben 18,0 ccm N bei einer Temperatur von 16 ° und einem Barometerstande von 753 mm, entsprechend 10,50 % N. Die Theorie erfordert 10,69 % N.

Die Anilin-o-Toluidin-n-phosphinsäure, welche bisher noch nicht dargestellt wurde, ist in Wasser, Äther und Chloroform schwer löslich. Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes wurde sie durch Fällen mit Salzsäure als kleine glänzende Krystalle erhalten.

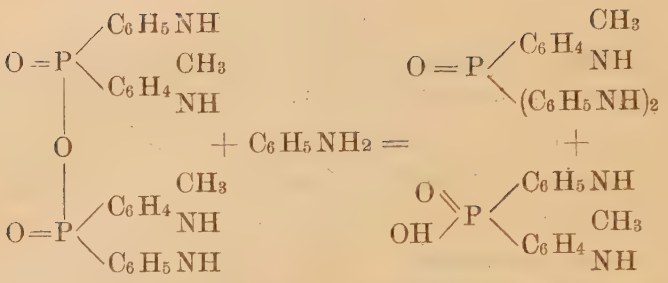
Die Reaktionsgleichung ist also:



Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass das Dianilin-n-pyrooxychlorphosphin die α-Konstitution hat, da diese auch das Pyrophosphorsäuredianiliddi-o-toluid hat.

Einwirkung von Anilin auf Pyrophosphorsäuredianilid-di-o-toluid.

Analog der Einwirkung von Toluidin wurde auch diese ausgeführt. Nach der Gleichung



entstanden Anilin-o-Toluidin-n-Phosphinsäure und Orthophosphorsäuremono-o-toluidanilid (Schmp. 175°). Die Analyse des letzteren ergab 0,0769 g $Mg_2P_2O_7$ in 0,2439 g Substanz, entsprechend 8,80 % P. Die Theorie erfordert 8,76 % P.

Durch diesen Versuch wurde das Resultat des vorhergehenden, dass das Dianilin-n-oxychlorphosphin die Chloratome und Aminreste in der α-Stellung enthält, bestätigt.

Einwirkung von o-Toluidin auf Trianilin-n-pyrooxychlorphosphin.

Diese Reaktion habe ich analog wie bei der Einwirkung von o-Toluidin auf Dianilin-n-pyrooxychlorphosphin ausgeführt. Auf 1 Molekül des Phosphins wurden 2 Moleküle o-Toluidin angewandt. Die so erhaltene Verbindung ist das Pyrophosphorsäuretrianilidmono-o-toluid und hat den Schmp. 192°. Sie ist in Alkohol leicht löslich, in Chloroform und Äther schwer löslich und in Wasser unlöslich.

Analyse:

Phosphorbestimmung:

0,2398 g Substanz gaben 0,1091 g $Mg_2P_2O_7$, entprechend 12,71 % P. Die Theorie erfordert 12,60 % P.

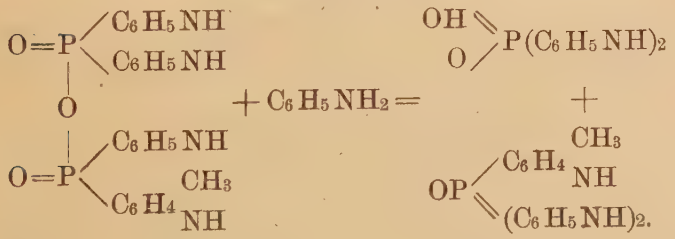
Stickstoffbestimmung:

0,2368 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei einer Temperatur von 10° und einem Barometerstande von 767 mm, entsprechend 11,40 % N. Die Theorie erfordert 11,38 % N.

Einwirkung von Anilin auf Pyrophosphorsäuretrianilid-o-toluid.

Dieser Versuch wurde in der üblichen Weise im zugeschmolzenen Rohr bei 200—210° vorgenommen und lieferte als Spaltungsprodukte die Dianilin-n-Phosphinsäure (Schmp. 213°) und das Orthophosphorsäuredianilid-o-toluid (Schmp. 175°).

Chemischer Vorgang:



Einwirkung von o-Toluidin auf Pyrophosphorsäuretrianilid-o-toluid.

Durch diesen Versuch wurde das Tetrasubstitutionsprodukt in Dianilin-n-Phosphinsäure und Orthophosphorsäuremonoanilid-o-toluid gespalten.

Monoanilin-n-pyrooxychlorphosphintriäthylester.

$P_2O_3(C_6H_5NH)(C_2H_3O)_7$.

Das Monoanilin-n-pyrooxychlorphosphin wurde mit einem Überschuss von absolut wasserfreiem Alkohol am Rückflusskühler wenig erwärmt. Alsbald begann die Veresterung, indem die Flüssigkeit stark aufwallte. Nun wurde die Flamme entfernt. Nach abermaligem Erwärmen war die Salzsäureentwickelung beendet. Beim Verdunsten der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung schied sich der Ester in kleinen Nadeln aus. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol und schmilzt bei 133°. Beim längeren Aufbewahren nimmt er eine rötliche Farbe an und wird durch Natronlauge vollkommen gespalten, wobei Anilin, Phosphorsäure und Äthylalkohol entstehen.

Analyse:

Phosphorbestimmung:

0,1987 g Substanz gaben 0,1316 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 18,50 % P. Die Theorie erfordert 18,40 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,4315 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei einer Temperatur von 16° und einem Barometerstande von 760 mm, entsprechend 4,19 % N. Die Theorie erfordert 4,15 % N.

Dianilin-n-pyrooxychlorphosphindiäthylester.

$P_2O_3(C_6H_5NH)_2(C_2H_5O)_2$.

Dieser Ester wurde analog wie der vorige er-

halten. Er ist in Bezug auf seine Löslichkeit dem Triäthylester sehr ähnlich und schmilzt bei 146°.

Analyse:

Phosphorbestimmung:

0,2674 g Substanz gaben 0,1557 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,23 % P. Die Theorie erfordert 16,15 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,2038 g Substanz gaben 12,0 ccm N bei einer Temperatur von 10° und einem Barometerstande von 769 mm, entsprechend 7,36 % N. Die Theorie erfordert 7,29 % N.

Trianilin-n-pyrooxychlorphosphinmonoäthylester.

$P_2O_3(C_6H_5NH)_3(C_2H_5O)$.

Auch dieser Ester wurde durch Kochen des Phosphins mit absolutem Alkohol im Überschuss erhalten. Er schmilzt bei 160°.

Analyse:

Phosphorbestimmung:

0,1088 g Substanz gaben 0,0560 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 14,40 % P. Die Theorie erfordert 14,39 % P.

Der Diäthyl- sowie auch der Monoäthylester wurden sowohl von Natronlauge wie von Salzsäure schnell in Anilin, Phosphorsäure und Äthylalkohol gespalten.

Monoanilin-n-pyrooxychlorphosphintriphenylester.

$P_2O_3(C_6H_5NH)(C_6H_5O)_3$.

1 Molekül Monoanilin-n-pyrooxychlorphosphin wurde mit 3 Molekülen Phenol vorsichtig auf 150—160° etwa

1 Stunde lang erhitzt, wobei eine ziemlich heftige Reaktion stattfand. Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und der Ester als feine Nadeln erhalten, die bei 168° schmelzen. Die Ausbeute war eine schlechte, da ein Teil des Phosphins zersetzt wurde.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung:

0,2565 g Substanz gaben 0,1176 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,81 % P. Die Theorie erfordert 12,88 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,4666 g Substanz gaben 13,15 ccm N bei einer Temperatur von 23° und einem Barometerstande von 769 mm, entsprechend 3,00 % N. Die Theorie erfordert 2,91 % N.

Dianilin-n-pyrooxychlorphosphindiphenylester.

$P_2O_3(C_6H_5NH)_2(C_6H_5O)_2$.

1 Molekül Dianilin-n-pyrooxychlorphosphin wurde mit 2 Molekülen Phenol auf 150–160° etwa 1 Stunde lang erhitzt. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde der Ester als kleine Nadeln erhalten, die bei 154° schmelzen.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,4492 g Substanz gaben 19 ccm N bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 758 mm, entsprechend 4,23 % N. Die Theorie erfordert 4,12 % N.

Trianilin-n-pyrooxychlorphosphinmonophenylester.

$$P_2O_3(C_6H_5NH_3)_3(C_6H_5O).$$

Dieser Ester wurde analog den beiden anderen Phenolestern dargestellt. Die Temperatur musste hier bis zu 180° gesteigert werden, da bei 160° keine Einwirkung stattfindet. Der Ester schmilzt bei 181°. Die Ausbeute war eine gute.

Analyse:

Phosphorbestimmung:

0,3519 g Substanz gaben 0,1649 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,11 % P. Die Theorie erfordert 12,94 % P.

Pyrophosphorsäuretetra-o-toluid.

$$P_2O_3\left(C_6H_4\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}\right)_4.$$

Zu 8 Molekülen o-Toluidin, welches mit dem etwa vierfachen Volumen Äther verdünnt war, wurde das Pyrophosphorsäurechlorid, das ebenfalls mit Äther verdünnt war, tropfenweise gegeben. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Reaktionsprodukt mit siedendem Wasser behandelt, wodurch das salzsaure Toluidin gelöst wurde, während das entstandene Tetrasubstitutionsprodukt ungelöst zurückblieb. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete es kleine farblose Nadeln, die bei 210° schmelzen und in Äther und Chloroform schwer löslich sind. Von verdünnten Alkalien und Säuren wird es erst nach längerem Kochen zerlegt.

Analyse:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2110 g Substanz gaben 0,4851 g CO_2, entsprechend 62,70 % C. Die Theorie erfordert 62,92 % C.

Phosphorbestimmung:

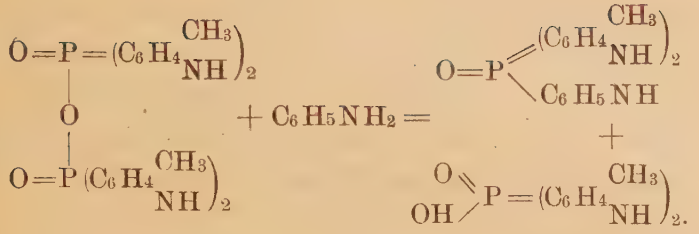
0,2241 g Substanz gaben 0,0961 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,97 % P. Die Theorie erfordert 11,61 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,2000 g Substanz gaben 10,54 ccm N bei einer Temperatur von 13° und einem Barometerstande von 762 mm, entsprechend 10,56 % N. Die Theorie erfordert 10,49 % N.

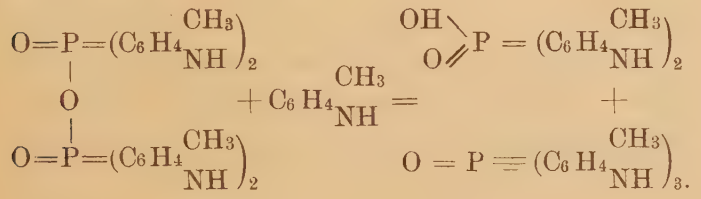
Einwirkung von Anilin auf Pyrophosphorsäuretetra-o-toluid.

Dieses wurde mit einem Überschuss von Anilin während 3 Stunden auf 200—210° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt. Dann wurde der Rückstand mit Äther behandelt, wodurch das entstandene Orthophosphorsäuremonoanilid-o-toluid gelöst wurde, während die Di-o-toluidin-n-phosphinsäure zurückblieb. Die Schmelzpunkte beider Verbindungen stimmen mit den oben angegebenen überein. Somit hat sich die Reaktion im Sinne folgender Gleichung vollzogen:



Einwirkung von o-Toluidin auf Pyrophosphorsäuretetra-o-toluid.

Diese Einwirkung wurde dem vorigen Versuch analog ausgeführt und lieferte als Reaktionsprodukte: Di-o-toluidin-n-phosphinsäure (Schmp. 120 °) und Orthophosphorsäure-o-toluid (Schmp. 225 °), welches zuerst von Gustav Schulze dargestellt wurde. Der Prozess verlief somit nach folgender Gleichung:



Einwirkung von Pyrophosphorsäurechlorid auf salzsaures o-Toluidin.

Dieser Versuch wurde in analoger Weise wie bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin ausgeführt. Auf 1 Molekül Pyrophosphorsäurechlorid wurden 2 Moleküle salzsaures Salz angewandt. Beide Verbindungen wurden

unter Zusatz von etwas Benzol etwa 6 Stunden lang auf 110—115° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst und filtriert. Im Filtrat schieden sich sofort kleine Krystalle aus, die sich auf Grund der später anzuführenden Analyse als

Mono-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin
(Mono-o-toluidopyrophosphorsäurechlorid)
$P_2O_3Cl_3(C_6H_4CH_3NH)$

erwiesen und den Schmp. 139° haben. Von diesen Krystallen wurde die Lösung abgegossen, etwa die Hälfte des Benzols verdampft und dann wieder so viel Petroläther zugesetzt. Nach einigen Tagen hatte sich am Boden des Becherglases eine dickflüssige Masse ausgeschieden, während am Niveau des Lösungsmittels eine Krystallabscheidung begonnen hatte Nun wurde die Flüssigkeit vorsichtig abgegossen, so dass die dickflüssige Masse mit den Krystallen nicht in Berührung kam. Aus der abgegossenen Lösung schieden sich nach einigen Tagen lange Nadeln aus, die bei 156° schmelzen, und das

Di-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin
(Di-o-toluidopyrophosphorsäurechlorid)
$P_2O_3Cl_2(C_6H_4CH_3NH)_2$

darstellen.

Die dickflüssige Masse wurde zunächst auf Thon gestrichen, wodurch sie fest wurde, und dann aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde das

Tri-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin

$P_2O_3(C_6H_4CH_3NH)_3Cl$

erhalten, welches bei 196° schmilzt.

Analysen:

Mono-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin.

Phosphorbestimmung:

0,2365 g Substanz gaben 0,1619 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 19,12 % P. Die Theorie erfordert 19,23 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,4067 g Substanz gaben 14,9 ccm N bei einer Temperatur von 25° und einem Barometerstande von 769 mm, entsprechend 4,18 % N. Die Theorie erfordert 4,34 % N.

Chlorbestimmung:

0,2365 g Substanz gaben 0,3174 g AgCl, entsprechend 33,20 % Cl. Theoretisch berechnet sind 33,03 % Cl.

Di-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin.

Phosphorbestimmung:

0,2086 g Substanz gaben 0,1173 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 15,70 % P. Die Theorie erfordert 15,78 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,1880 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 763 mm, entsprechend 7,21 % N. Die Theorie erfordert 7,12 $^8/_8$ N.

Chlorbestimmung:

0,1760 g Substanz gaben 0,1264 g AgCl, entsprechend 18,32 % Cl. Die Theorie erfordert 18,07 % Cl.

Kohlenstoffbestimmung:

0,2015 g Substanz gaben 0,3177 g CO_2, entsprechend 43,00% C. Die Theorie erfordert 42,75% C.

Tri-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin.

Stickstoffbestimmung:

0,1550 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei einer Temperatur von 10° und einem Barometerstande von 764 mm, entsprechend 9,06% N.

Phosphorbestimmung:

I.

0,2325 g Substanz gaben 0,1092 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,41% P.

II.

0,2631 g Substanz gaben 0,1272 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,50% P. Die Theorie erfordert 13,37% P.

Chlorbestimmung:

I.

0,2325 g Substanz gaben 0,0719 g AgCl, entsprechend 7,50% Cl.

II.

0,2631 g Substanz gaben 0,0850 g AgCl, entsprechend 7,99% Cl. Die Theorie erfordert 7,66% Cl.

Diese 3 Verbindungen haben, von den Schmelzpunkten abgesehen, sehr ähnliche Eigenschaften in Bezug auf ihre Löslichkeit. In kaltem Chloroform und Äther sind sie schwer löslich, leichter lösen sie sich in diesen Flüssigkeiten beim Erwärmen auf. Das Tri-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin hat den Schmelzpunkt 196°, also einen ähnlichen wie das von Gustav Schulze dargestellte Di-o-toluidin-oxychlorphosphin, welches bei 190°

schmilzt. Dass diese beiden Verbindungen nicht identisch sind, ergiebt sich aus der schon angeführten Analyse und dem unten zu besprechenden Verhalten zu Anilin des von mir dargestellten Körpers.

Die Destillation im luftverdünnten Raume liess sich nicht ausführen, da die Verbindungen sich unter Bildung von Oxychlorphosphinen zersetzen. Auch bei längerer Berührung mit der Luft zersetzen sie sich. Die Toluidopyrophosphorsäure konnte ich auch hier nicht erhalten, da die Verbindungen sich sofort beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge zersetzen.

Mono-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphintriäthylester.

$P_2O_3(C_6H_4CH_3NH)(C_2H_5O)_3$.

Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die entsprechende Anilinverbindung dargestellt. Das Phosphin wurde mit absolutem Alkohol im Überschuss erwärmt, wodurch alsbald Veresterung eintrat. Aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung krystallisierte der Ester in kleinen Nadeln aus, die bei 137° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1694 g Substanz gaben 5,9 ccm N bei 759 mm Barometerstand und einer Temperatur von 24°, entsprechend 3,88 % N. Die Theorie erfordert 3,99 % N.

Di-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphindiäthylester.

$P_2O_3(C_6H_4CH_3NH)_2(C_2H_5O)_2$.

Dieser Ester wurde durch Einwirkung der berechneten Menge Natriumalkoholat auf das Di-o-toluidin-

n-pyrooxychlorphosphin in alkoholischer Lösung erhalten. Er krystallisierte in glänzenden Krystallblättern mit dem Schmp. 142°.

Stickstoffbestimmung:

0,1031 g Substanz gaben 6,5 ccm N bei einer Temperatur von 26° und einem Barometerstande von 756 mm, entsprechend 6,95 % N. Die Theorie erfordert 6,80 % N.

Tri-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin-mono-äthylester.

Er wurde analog dem Diäthylester dargestellt und krystallisierte ebenfalls in kleinen blätterigen Krystallen, die den Schmp. 165° haben.

Analyse:

Phosphorbestimmung:

0,2497 g Snbstanz gaben 0,1189 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,30 % P. Die Theorie erfordert 13,11 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,0994 g Substanz gaben 8,0 ccm N bei einer Temperatur von 25° und einem Barometerstande von 758 mm, entsprechend 8,95 % N. Die Theorie erfordert 8,87 % N.

Die drei Ester lösen sich in verdünnter Natronlauge unter vollkommener Zersetzung auf.

Einwirkung von Anilin auf Di-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin.

1 Molekül des Di-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphins wurde mit 4 Molekülen Anilin in ätherischer Lösung

auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde der Äther abdestilliert und das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser gut ausgewaschen, um das salzsaure Anilin zu entfernen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Er schmilzt bei 185°. Durch Erhitzen mit Anilin unter Druck wird er in Anilin-o-toluidin-n-phosphinsäure (Schmp. 167°) und Orthophosphorsäuremono-o-toluidanilid (Schmp. 175°) gespalten; durch Spaltung mit o-Toluidin entstehen in analoger Weise die Anilin-o-toluidin-n-phosphinsäure und das Orthophosphorsäuremonoanilid-o-toluid. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass hier das α-Pyrophosphorsäure-di-anilid-di-o-toluid entstanden war. Dieselbe Verbindung entstand bekanntlich durch Einwirkung von o-Toluidin auf Dianilin-n-pyrooxychlorphosphin.

Einwirkung von Anilin auf Tri-o-toluidin-n-oxychlorphosphin und auf Mono-n-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin.

Die beiden Einwirkungen wurden wie der vorige ausgeführt und es wurden das Pyrophosphorsäuremonoanilidtri-o-toluid (Schmp. 189°) und das Pyrophosphorsäuremono-o-toluidtrianilid (Schmp. 192°) erhalten, welche auch durch Einwirkung von o-Toluidin auf die entsprechenden Anilin-n-pyrooxychlorphosphine erhalten

wurden, was sowohl durch ihre Schmelzpunkte, wie auch durch ihr Verhalten gegen o-Toluidin und Anilin konstatiert wurde.

Einwirkung von Anilin auf Mono-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin.

Dieser Versuch wurde zu dem Zwecke ausgeführt, um ein Anilin-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin zu erhalten.

1 Molekül Mono-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin wurde mit 1 Molekül salzsaurem Anilin unter Zusatz von etwas Benzol auf 110—115° erhitzt. Nach beendeter Salzsäureentwickelung, die etwa 4 Stunden dauerte, wurde das dickflüssige Reaktionsprodukt in Benzol gelöst. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol, Petroläther und Gemischen dieser Lösungsmittel hatte ich folgende drei Verbindungen isoliert, eine bei 85°, eine bei 91° und eine bei 103° schmelzende Verbindung. Jene sind das Anilin-n-oxychlorphosphin und o-Toluidin-n-oxychlorphosphin, während sich die bei 103° schmelzende Verbindung als Anilin-o-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin erwies. Ich hatte nur eine schlechte Ausbeute erzielt und konnte auch keine bessere durch Erhitzen bei 105° erreichen.

Analyse:

Chlorbestimmung:

0,1972 g Substanz gaben 0,1484 g AgCl, entsprechend 18,61% Cl. Die Theorie erfordert 18,73% Cl.

Phosphorbestimmung:

0,1972 g Substanz gaben 0,0114 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,10 % P. Die Theorie erfordert 16,36 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,1102 g Substanz gaben 7,2 ccm N bei einer Temperatur von 12° und einem Barometerstande von 767 mm, entsprechend 7,69 % N. Die Theorie erfordert 7,39 % N.

Pyrophosphorsänretetra-p-toluid.

8,48 g (8 Moleküle) p-Toluidin wurden in etwa 200 ccm Äther gelöst und hierzu tropfenweise 2,52 g (1 Molekül) Pyrophosphorsäurechlorid gegeben. Beim Mischen der beiden Flüssigkeiten trat Erwärmung ein. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde zunächst der Äther abdestilliert und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, um das salzsaure Salz zu entfernen. Das in Wasser unlösliche Pyrophosphorsäuretetra-p-toluid wurde nun aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet kleine Nadeln, deren Schmp. bei 180° liegt. In Äther und Chloroform löst es sich beim Erwärmen auf und wird von Alkalien und Säuren durch anhaltendes Kochen zerstört.

Analyse:

Phosphorbestimmung:

0,2557 g Substanz gaben 0,1064 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,61 % P. Die Theorie erfordert 11,61 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,1085 g Substanz gaben 10,11 ccm N bei einer

Temperatur von 22° und einem Barometerstande von 769 mm, entsprechend 10,60 % N. Die Theorie erfordert 10,49 % N.

Einwirkung von salzsaurem p-Toluidin auf Pyrophosphorsäurechlorid.

2 Moleküle fein zerriebenes staubtrocknes p-Toluidinchlorhydrat wurden mit 1 Molekül Pyrophosphorsäurechlorid unter Zusatz von etwas Benzol 4 Stunden lang auf 105 – 110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war vollkommen flüssig und schied auf Zusatz von Benzol eine dickflüssige Masse ab, von welcher die Benzollösung abgegossen wurde. Diese Masse strich ich nun auf Thon, wodurch sie fest wurde. Durch Krystallisation aus Petroläther wurde sie als unscheinbare Krystalle erhalten, die bei 135° schmelzen. Aus der unten angeführten Analyse ergab sich, dass sie das

Mono-p-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin

sind.

Die Benzollösung, aus welcher sich das Mono-p-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin als dickflüssige Masse abgeschieden hatte, wurde zunächst etwas eingeengt und dann an einen kühlen Ort gestellt. Erst nach einigen Tagen begann eine Krystallausscheidung. Nun wurde die Flüssigkeit abgegossen und die nadelförmigen Krystalle mit Benzol abgespült. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigten sie den Schmelzpunkt 160°

und aus Di-p-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin bestehen, wie die später angeführte Analyse zeigte.

Aus der Benzollösung schied sich nach weiterem Einengen das

Tri-p-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin,

mit dem Schmp. 191°, ab.

Analysen.

Mono-p-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin (Schmp. 135°).

Phosphorbestimmung:

0,2541 g Substanz gaben 0,1758 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 19,32 % P. Die Theorie erfordert 19,23 % P.

Chlorbestimmung:

0,2541 g Substanz gaben 0,3480 g AgCl, entsprechend 33,18 % Cl. Die Theorie erfordert 33,03 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,2494 g Substanz gaben 9,85 ccm N bei einer Temperatur von 26° und einem Barometerstande von 768 mm, entsprechend 4,41 % N. Die Theorie erfordert 4,34 % N.

Di-p-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin.

Phosphorbestimmung:

0,2675 g Substanz gaben 0,1520 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 15,89 % P. Die Theorie verlangt 15,78 % P.

Chlorbestimmung:

0,2675 g Substanz gaben 0,1946 g AgCl, entsprechend 18,00 % Cl. Die Theorie erfordert 18,07 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,2325 g Substanz gaben 15,3 ccm N bei einer

Temperatur von 27° und einem Barometerstande von 757 mm, entsprechend 7,31 % N. Die Theorie erfordert 7,12 % N.

Tri-p-Toluidin-n-pyrooxychlorphosphin.

Phosphorbestimmung:

0,2563 g Substanz gaben 0,1240 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,51 % P. Die Theorie erfordert 13,37 % P.

Chlorbestimmung:

0,2563 g Substanz gaben 0,0808 g AgCl, entsprechend 7,80 % Cl. Die Theorie erfordert 7,66 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,1737 g Substanz gaben 14,25 ccm N bei einer Temperatur von 23° und einem Barometerstande von 769 mm, entsprechend 9,21 % N. Die Theorie erfordert 9,06 % N.

Auch in diesen drei N-pyrooxychlorphosphinen konnte das Chlor nicht durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden, da sie alsbald zerfallen.

Einwirkung von o-Toluidin auf Di-p-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin.

1 Molekül N-pyrooxychlorphosphin wurde in Äther gelöst und mit 4 Molekülen o-Toluidin auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde der Äther abdestilliert und das salzsaure Anilin mit Wasser fortgewaschen, wobei das Pyrophosphorsäure-di-p-toluid-di-o-toluid ungelöst zurückblieb. Durch Krystallisation aus Alkohol

wurde es als kleine Nadeln erhalten, die bei 180° schmelzen.

Einwirkung von Anilin auf Pyrophosphorsäuredi-o-di-p-toluid.

$$P_2O_3(C_6H_4{}^{CH_3}_{NH}O)_2(C_6H_4{}^{CH_3}_{NH})_p + C_6H_5NH_2 =$$

$$O=P(C_6H_5NH)(C_6H_4{}^{CH_3}_{1}{}^{NH}_{2})(C_6H_4{}^{CH_3}_{1}{}^{NH}_{4})$$

$$+ {}^{O}_{OH}P(C_6H_4{}^{CH_3}_{1}{}^{NH}_{2})(C_6H_4{}^{CH_3}_{1}{}^{NH}_{2}).$$

Beide Verbindungen wurden im zugeschmolzenen Rohr auf 200—210° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde nach der oben angegebenen Methode das Orthophosphorsäuremonoanilid-o-toluid-p-toluid (Schmp. 192°) und die o-p-Toluidin-n-phosphinsäure (Schmp. 180°) abgeschieden.

Analyse des Orthophosphorsäureanilid-o-p-toluids.

Phosphorbestimmung:

0,1532 g Substanz gaben 0,0489 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 8,92 % P. Die Theorie erfordert 8,78 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,1169 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstande von 768 mm, entsprechend 11,31 % N. Die Theorie erfordert 11,40 % N.

Aus den Spaltungsprodukten ergiebt sich mit Sicherheit, dass das Di-p-toluidin-n-pyrooxychlorphosphin die α-Konstitution hat.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Anilin.

In 3—4 Moleküle Anilin, das durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gut gekühlt wurde, wurde 1 Molekül Phosphorpentoxyd allmählich eingetragen, was mit einem heftigen Zischen verbunden war, während sich ein weisser Niederschlag ausschied. Die Erwärmung war so gross, dass, wenn man nicht genug abkühlte, die sich ausscheidende Verbindung braun wird.

Der chemische Vorgang wird durch die Gleichung $2\,C_6H_5NH_2 + P_2O_5 = (C_6H_5N)_2POH + H_3PO_4$ erklärt. Die entstandene Orthophosphorsäure bildete mit dem überschüssig anwesenden Anilin Anilinphosphate ($C_6H_5NH_2 . H_3PO_4$).

Das Reaktionsprodukt wurde mit einer etwa 30 %tigen Lösung von kohlensaurem Ammon auf dem Wasserbade digeriert, wodurch die Metaphosphimidphenylsäure als Ammoniumsalz gelöst wurde und das Anilinphosphat in phosphorsaures Ammonium und freies Anilin umgesetzt wurde. Dieses wurde durch Ausschütteln der Lösung mit Äther entfernt und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert wurde. Die Metaphosphimidphenylsäure schied sich als ein weisser amorpher Niederschlag aus, der mit Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen wurde. Diese Säure schmilzt bei 362° und ist in Wasser, Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton vollkommen unlöslich. Durch längeres Kochen mit Wasser, schneller

mit verdünnten Säuren wird sie zersetzt. Trocknes Salzsäuregas sowie Chlor und Brom zerlegen die Verbindung schon in der Kälte.

Analyse:

Stickstoffbestimmung.

I.

0,2450 g Substanz gaben 28,0 ccm N bei einem Barometerstande von 765,5 mm und einer Temperatur von 15,5°, entsprechend 12,17 % N.

II.

0,2532 g Substanz gaben 26,0 ccm N bei einem Barometerstande von 776 mm und einer Temperatur von 25°, entsprechend 11,89 % N.

Phosphorbestimmung.

I.

0,1114 g Substanz gaben 0,0522 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,02 % P.

II.

0,2485 g Substanz gaben 0,1175 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13,20 % P.

Kohlenstoffbestimmung.

I.

0,2503 g Substanz gaben 0,5689 g CO_2, entsprechend 62,01 % C.

II.

0,2489 g Substanz gaben 0,5710 g CO_2, entsprechend 62,56 % C.

Wasserstoffbestimmung:

0,2370 g Substanz gaben 0,1067 g H_2O, entsprechend 5,00 % H.

Für die Formel $(C_6H_5N)_2POH$ wurden

	berechnet:	gefunden: I.	II.
C	62,61 %	62,56 %	62,01 %
P	13,48 „	13,09 „	13,20 „
N	12,17 „	11,89 „	12,17 „
H	4,78 „	5,00 „	

Angestellte Versuche, das Chlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und den Ester durch Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf die Metaphosphimidphenylsäure zu erhalten, scheiterten an der leichten Zersetztbarkeit dieser Verbindung.

Metaphosphimidphenylsaures Kupfer.

$[(C_6H_5N)_2PO]_2Cu$.

Die Säure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, überschüssig zugesetztes Ammoniak auf dem Wasserbade verdampft und dann mit Kupfersulfatlösung versetzt. Sofort schied sich ein blassgrüner in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab, welcher das Kupfersalz war.

Analyse:

0,3158 g Substanz gaben 0,0316 g metallisches Cu, entsprechend 12,00 % Cu. Die Theorie erfordert 12,13 % Cu.

0,3158 g Substanz gaben 0,1112 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,80 % P. Die Theorie erfordert 11,90 % P.

Metaphosphimidphenylsaures Blei.

$[(C_6H_5N)_2PO]_2Pb$.

Die Lösung des Ammonsalzes wurde mit Essig-

säure angesäuert und dann mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt. Sofort schied sich ein weisser Niederschlag aus, der in Wasser schwer löslich ist.

Analyse:

Bleibestimmung:

0,2785 g Substanz gaben 0,1268 g $PbSO_4$, entsprechend 31,07% Pb. Die Theorie erfordert 31,07% Pb.

Phosphorbestimmung:

0,2785 g Substanz gaben 0,0939 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 9,33% P. Die Theorie erfordert 9,42% P.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf o-Toluidin.

Dieser Versuch wurde analog der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Anilin ausgeführt. Die Metaphosphimid-o-kresylsäure ist sehr unbeständig. Beim Ausfällen aus der Lösung des Ammoniumsalzes fällt sie, wenn man Salzsäure im Überschuss anwendet, als eine pappige Masse aus, die durch Trocknen auf Thon fest wird. Sie ist in Wasser löslich, schwer löslich in Alkohol und Äther, aus einer Lösung des letzteren erhielt ich die Verbindung in Form von kleinen warzenförmigen Krystallen, deren Schmp. bei 233° lag.

Analyse:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2900 g Substanz gaben 0,6879 g CO_2, entsprechend 65,63% C. Die Theorie erfordert 65,12% C.

Phosphorbestimmung:

0,2566 g Substanz gaben 0,1118 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,10 % P. Die Theorie erfordert 12,01 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,2897 g Substanz gaben 26,0 ccm N bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 769 mm, entsprechend 10,88 % N. Die Theorie erfordert 10,85 % N.

Aus diesen analytischen Befunden ergiebt sich, dass in der That die Verbindung $(C_6H_4CH_3N)_2POH$ entstanden war.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf p-Toluidin.

$(C_6H_4CH_3N)_2POH$.

Die Base wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade geschmolzen und in die geschmolzene Masse allmählich das Phosphorsäureanhydrid eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde nun analog wie beim vorigen Versuch verarbeitet. Die Metaphosphimid-p-kresylsäure schmilzt bei 260° und ist in Alkohol und Äther kaum löslich, schwerer in Wasser.

Analyse:

Kohlenstoffbestimmung:

0,1875 g Substanz gaben 0,4504 g CO_2, entsprechend 65,50 % C. Die Theorie erfordert 65,12 % C.

Phosphorbestimmung:

0,2490 g Substanz gaben 0,1084 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 12,05 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,2735 g Substanz gaben 25,0 ccm N bei einer Temperatur von 13° und einem Barometerstande von 769 mm, entsprechend 10,90 % N. Die Theorie erfordert 10,85 % N.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir während meines Studiums bewiesene Wohlwollen und für das grosse Interesse, welches derselbe meiner Arbeit entgegengebracht hat.